Diss. Rostock 190

F. Obarski

Über die Umwandlung aromatischer Säureazide in Phenylcyanate.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Landes-Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Edmund Obarski
aus Breslau.

Rostock

H. Winterberg's Buchdruckerei

1903.

Referent: Professor Dr. R. Stoermer.

Seinen lieben Eltern

aus Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Allgemeiner Teil.

Lässt man nach den Angaben von A. W. Hofmann[1] Kaliumhydroxyd auf ein Molekül Brom und ein Molekül Benzamid einwirken, so erhält man zunächst Benzbromamid, welches dann weiter unter dem Einfluss der Kalilauge in Kohlensäure, Bromkali und das ein Atom Kohlenstoff weniger enthaltende Anilin zerfällt:

$$C_6H_5CONH_2 + Br_2 = C_6H_5CONHBr + HBr.$$
$$C_6H_5CONHBr + KOH = C_6H_5NH_2 + CO_2 + KBr.$$

Bei dieser Reaktion entstanden aber Nebenprodukte, indem Brom zum grössten Teil substituirend in die Phenylgruppe eintrat und so für die Aminbildung verloren ging, wodurch die Ausbeute wesentlich verringert wurde.

Eine bessere Ausbeute wurde erreicht bei der Darstellung des Acetbromamids,[2] bei welchem Versuche dieselben Verhältnisse von Brom und Amid gewählt wurden. Tritt nämlich Kaliumhydroxyd mit einer Mischung von einem Molekül Brom und einem Molekül Acetamid in Reaktion, so wird zunächst der Amidwasserstoff gegen das Halogen ausgetauscht unter Bildung von Acetbromamid nach der Gleichung:

$$CH_3\,CONH_2 + Br_2 = CH_3\,CONHBr + HBr.$$

---

[1]) B. 18, 2737.

[2]) B. 15, 407, 752.

Acetbromamid zerfällt bei weiterer Einwirkung der Kalilauge dann in Kohlensäure, Brommetall und das ein Atom Kohlenstoff weniger enthaltende Amin:

$$CH_3\,CONHBr + KOH = CH_3\,NH_2 + CO_2 + KBr.$$

Nebenher bemerkte Hofmann[1] die Bildung von Methylcyanat als Übergangsprodukt, welches allerdings unter dem Einfluss des Wassers die bekannte Umsetzung erlitt. Die Beobachtung der Cyanatentstehung ist Veranlassung gewesen, das Verhalten des Acetbromamids gegen Silbercarbonat zu untersuchen, indem angenommen wurde, dass dann die Umsetzung des Cyanats unter dem Einfluss des Wassers wenigstens teilweise nicht stattfinden würde, und daher die Reaktion bei der Cyanatbildung sich würde festhalten lassen. Diese Erwartung bewies sich als richtig. Ein Molekül Silbercarbonat und zwei Molekül Acetmonobromamid treten in trockenem Zustande schon bei gelindem Erwärmen so heftig mit einander in Wechselwirkung, dass die Reaktion durch Beimischen von Sand gemässigt werden muss. Es entwickeln sich Ströme von Cyansäuremethyläther, welche in Ammoniack aufgefangen werden und sodann als Monomethylharnstoff identificirt werden.

$$2\,CH_3CO\,NHBr + Ag_2\,CO_3 = 2\,CH_3\,NCO + 2\,Ag\,Br + H_2O + CO_2$$

Aus den beiden ersten Reaktionen beigefügten Gleichungen geht hervor, dass man auf ziemlich einfache Weise ein Amid in ein Amin mit um ein Atom geringerem Kohlenstoffgehalt umwandeln kann. Ausserdem bemerkt man bei dieser Umsetzung die Abspaltung der Gruppe CO. Die dritte Gleichung beweist die Bildung von Cyanaten unter Umlagerung aus Amiden, wenn es gelingt, den Amidwasserstoff vom Stickstoff zu lösen.

---

[1]) B. 15, 412.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Darstellung einiger Cyanate aus den Säureaziden $R.CO.N<\overset{N}{\underset{N}{\|}}$, welche letzteren unter Abspaltung von N_2 in erstere übergehen können.

Die Azide entstehen bekanntlich durch die Einwirkung salpetriger Säure auf die primären Säurehydrazide $R.CONHNH_2$, welche letzteren wiederum am bequemsten durch die Wechselwirkung von Hydrazinhydrat und den betreffenden Säureestern erhalten werden können.[1] Die Eigenschaften und das Verhalten der Hydrazide und Azide sind nach vielen Richtungen hin von Curtius studirt und beschrieben worden, weshalb in dieser Arbeit nur vereinzelte Versuche dieser Art angestellt wurden.

A. W. Hofmann[2] hat zuerst Phenylcyanat durch Destillation von Diphenylharnstoff mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt. Eine brauchbarere Methode fand indessen derselbe Forscher erst durch Destilliren von Phenylurethan mit Phosphorsäureanhydrid. Beide Wege, das Phenylcyanat zu erreichen, sind aber nicht einfach und sehr unbequem, weshalb von anderer Seite unternommen wurde, neue Darstellungsweisen zu finden.

Unter anderem erhielt Hentschel[3] beim Einleiten von Phosgengas über in einer Retorte geschmolzenes Carbanilid Phenylcyanat als farbloses Öl. Der Vorgang findet in folgender Gleichung Ausdruck:

$$(C_6H_5NH)_2CO + COCl_2 = 2(CO:NC_6H_5) + 2HCl.$$

Auch kann direkt aus Anilin und Phosgengas der gleiche Körper erhalten werden, da durch die Einwirkung von Phosgen auf Anilin sich zuerst Carbanilid bildet, welches durch weiteres Einleiten von Phosgengas in Phenylcyanat umgesetzt wird:

$$2C_6H_5NH_2 + COCl_2 = 2CO(NHC_6H_5) + 2HCl$$
$$CO(NCH_6H_5)_2 + COCl_2 = 2(CO:NC_6H_5) + 2CCl.$$

---

[1]) B. 23. 3029, 27, 889.
[2]) J. 1858, 348.
[3]) B. 17, 1284.

Man wendet am besten nach Hentschel's Angaben salzsaures Anilin an.

Anilin wandelt Gattermann[1] ferner durch Diazotiren zu Diazobenzolfulfat und Versetzen der Lösung desselben mit Kaliumcyanat und Kupferpulver in Phenylcyanat um. Diese Methode eignet sich nur für die Darstellung kleinerer Mengen im Laboratorium.

Eine weitere brauchbare Darstellungsweise bietet das von Kühn und M. Liebert[2] angegebene Verfahren, nach welchem der Gedanke, den Schwefel der Senföle durch Sauerstoff zu ersetzen, verwirklicht wird. Die Substitution wird durch Quecksilberoxyd bewirkt, wie folgende Gleichung zeigt:

$$CSNC_6H_5 + HgO = HgS + CO:NC_6H_5$$

Diese Operation ist relativ einfach, liefert jedoch nur 20% Ausbeute der Theorie.

Von diesen drei wichtigsten Methoden ist die Darstellung von Phenylcyanat nach Hentschel bei weitem die beste und wird praktisch ausgeführt.

Wegen des Verständnisses später zu besprechender Umsetzungen und der daran geknüpften Erwägungen seien noch folgende Reaktionen, welche Curtius[3] angestellt hat, angegeben. In Wechselwirkung mit den Aziden traten unter anderem Alkohol, Anilin, Wasser, Phenol und Benzylalkohol nach folgenden Gleichungen:

$$C_6H_5CON_3 + C_2H_5OH = C_6H_5NHCOOC_2H_5 + N_2$$

Phenylurethan

$$C_6H_5CON_3 + C_6H_5NH_2 = 2(C_6H_5NH)CO + N_2$$

Carbanilid

$$2C_6H_5CON_3 + H_2O = 2(C_6H_5NH)CO + N_2 + CO_2$$

$$C_6H_5CON_3 + C_6H_5OH = C_6H_5NHCOOC_6H_5 + N_2$$

$$C_6H_5CON_3 + C_6H_5CH_2OH = C_6H_5NHCOOCH_2C_6H_5 + N_2$$

---

[1]) B. 23, 1225.25. 1086.

[2]) B. 23, 1536.

[3]) J. f. p. Ch. (II) 52, 214, 217.

Die Endprodukte dieser Reaktionen sind alle solche, die auch aus Phenylcyanat und den anderen Componenten entstehen, und es liegt der Gedanke nahe, dass Phenylcyanat überall als Zwischenprodukt anzunehmen sei, was bisher durch die Untersuchungen von Curtius nicht direkt bewiesen ist.

Bei diesen Umsetzungen findet überall, wie ersichtlich, Abspaltung der Atomgruppe N_2 statt. Das übrig bleibende Stickstoffatom lagert sich ähnlich den oben erwähnten Hoffmannschen Umwandlungen, um, und an die CO Gruppe tritt die Oxäthylgruppe oder eine entsprechende andere. Es ist also zweifellos, dass die drei Stickstoffatome verschiedene Bindung an CO besitzen müssen und zwar so, dass zwei, die leicht abzulösenden Atome, nur durch Vermittelung des dritten an CO gebunden sind. Aus diesem Grunde erklärt sich ihre leichte Abspaltbarkeit und sie sind es, welche den Aziden die bekannte Reaktionsfähigkeit verleihen.

Ein noch deutlicherer Beweis für die verschiedenartige Bindung ergab sich aus folgendem, im experimentellen Teil genauer beschriebenem Versuche. Eine gewogene geringe Menge Benzazid wurde in einem Kölbchen sehr langsam erwärmt. Man konnte beobachten, dass bei 80° die Stickstoffentwickelung sehr lebhaft eintrat, und bei 160° ein Stillstand derselben sich einstellte. Bei dieser Temperatur wurde noch einige Zeit verweilt und dann der im Eudiometer aufgefangene Stickstoff gemessen. Aus dem gefundenen Volumen wurde berechnet, dass der zwischen 80° und 160° entwichene Stickstoff zwei Atomen entspricht. Das dritte Atom entwich erst bei höherer Temperatur. Den Aziden kommt daher zweifellos die bekannte Constitutionsformel zu.

$$R.CO.N \begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}$$

Der bei dem Versuche bei 160° erhaltene Rückstand hatte den scharfen Geruch des Phenylcyanats und hat sich auch als solches herausgestellt: $C_6H_5CON_3 = C_6H_5N:CO + N_2$

Aus den erwähnten Reaktionen und besonders aus zuletzt besprochenem Versuche geht hervor, dass der Gedanke nahe gewesen ist, die durch Abspaltung zweier Atome Stickstoff sich aus den Aziden bildenden Cyanate möglicherweise zu isoliren und in etwas grösseren Mengen darzustellen. Die Richtigkeit dieser Anschauung und ihre Ausführbarkeit wird durch eine Reihe gelungener Experimente, welche mit verschiedenen Aziden angestellt wurden, bewiesen, wenngleich auch einige nicht befriedigende Resultate sich ergeben haben.

Zunächst wurde versucht, aus dem einfachsten Vertreter der aromatischen Säureazide, dem Benzazid, Phenylcyanat einfach durch sehr langsames Erwärmen zu erhalten. Der Explosivität halber wurden nur etwa 0,5 gr angewandt. Es trat stets bei 80° Zersetzung explosionsartig ein, so dass öfters die Gefässe, mit welchen gearbeitet wurde, zertrümmert wurden. Bei Anwendung kleinerer Mengen war zwar diese Gefahr gering, jedoch lohnte die Ausbeute dann nicht, zumal durch das Verpuffen ein bedeutender Teil des thatsächlich gebildeten Cyanats fortgerissen wurde.

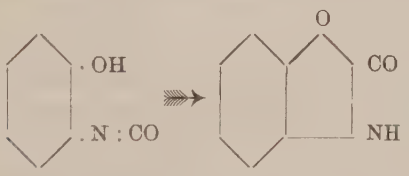
Bedeutend bessere Resultate wurden durch Erwärmen des Benzazides in einem indifferenten Medium erzielt. Bei diesem ersten Versuche wurde als solches wasserfreies Benzol für sehr geeignet gefunden, indem das Benzazid in der etwa 10fachen Menge desselben nur aufzulösen und dann einige Stunden auf dem Wasserboden zu kochen ist. Die Ausbeuten betrugen nach diesem Verfahren durchschnittlich 75% der Theorie, so dass dasselbe wohl als ein befriedigendes anzusehen ist.

Die Siedetemperatur des Benzols reicht in diesem Falle aus, die Stickstoffabspaltung zu bewirken. Ausserdem dient das Benzol zugleich als Verdünnungsmittel, wodurch die Stickstoffentwickelung nur allmählich vor sich geht und dadurch diese Methode vollständig gefahrlos wird. Sie wurde durchweg zur Gewinnung von Cyanaten aus anderen Aziden gebraucht, nur mit Veränderung des Lösungsmittels, wenn die Stickstoffabspaltung bei einer

anderen Temperatur erfolgt. Zu solchem Zwecke gelangten ausser dem genannten Benzol noch wasserfreies Toluol oder Xylol zur Verwendung.

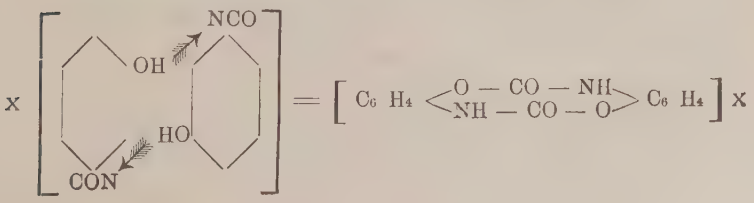
Die Versuche, Cyanate aus den Aziden der drei Oxybenzonsäuren darzustellen, führten, was bei der o-Säure vorauszusehen war, nicht zu den entsprechenden Cyanaten. Die an ihrer Stelle erhaltenen Produkte seien hiermit nur kurz angedeutet.

Es ist wohl zweifellos, dass nach der Abspaltung des Stickstoffes sich intermediär Cyanat gebildet haben muss. Bei der o-Verbindung jedoch ist dieses sofort unter intermolekularer Umlagerung und Bildung eines neuen Fünfringes in ein inneres Urethan übergegangen wie beistehende Formel zeigt:



Dieser Körper entsteht auch bei Destillation des O-Oxybenzazids mit Wasser, Alkohol usw., da die Umlagerung zu dem reaktionsunfähigen Urethan schneller vor sich geht, als das intermediär gebildete o-Oxyphenylcyanat imstande ist, mit Wasser usw. zu reagiren.

m- und p-Oxybenzazid vermögen nicht in dieser Weise innere Urethane zu geben, sondern liefern durch Aufeinanderwirken mehrerer Cyanatmoleküle gleichfalls unter intermolekularer Umlagerung Körper, deren wahrscheinliche Bildungsweise etwa folgende ist:

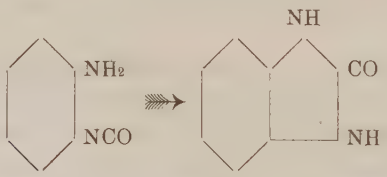


Die Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $C_7 H_5 O_2 N$. Die Molekulargrösse konnte wegen der Unlöslichkeit der Verbindungen nicht bestimmt werden. Ihr chemisches Verhalten hat mit dem der Cyanate keine Beziehung. Sie besitzen für den Gang der Arbeit keine Bedeutung und sind daher nicht weiter untersucht worden. Durch Kochen der m- und p-Oxybenzazide mit Wasser gelingt es die betreffenden Oxycarbanilide[1] von der Formel

$$CO < \begin{matrix} NH\,C_6 H_4\,OH \\ NH\,C_6 H_4\,OH \end{matrix}$$

zu erhalten, da die Umlagerung vielleicht nicht in so schnellem Masse vor sich geht als bei der o-Verbindung, wenngleich die Isolirung der Cyanate für sich trotz wiederholter Versuche nicht gelungen ist.

Analog dem o-Oxybenzazid verhält sich auch das o-Amidobenzazid, indem dasselbe sich in Xylol gelöst, bei dessen Siedetemperatur zu 1,2 Phenylenharnstoff[2] umwandelte:



Durch Destilliren mit Wasser am Rückfluss wurde der gleiche Körper erhalten. In Benzollösung blieb das Azid beim Erwärmen unverändert.

Das besonders zu letztem Versuche dargestellte o-Amidbenzazid und ebenso das o-Amidobenzhydrazid werden im experimentellen Teil beschrieben, da ersteres noch unbekannt ist und letzteres von Finger[3] auf andere Weise erhalten worden ist als bei dieser Arbeit.

---

[1]) J. f. p. Ch. 52, 236, 238.
[2]) B. 19, 2654.
[3]) J. f. p. Ch. 48, 93.

Erfolgreich war das Bestreben, aus Isophtaldiazid das Dicyanat durch Destillation des ersteren mit wasserfreiem Toluol am Rückfluss zu erhalten. Bei der Reaktion spielt sich folgender Vorgang ab:

$$C_6H_4 \begin{matrix} CON_3 \\ CON_3 \end{matrix} = C_{6\,4}H \begin{matrix} N:CO \\ N:CO \end{matrix} + 2\,N_2$$

Dasselbe ist identisch mit dem von Bender[1] dargestellten 1,3-Phenylendicarbonimid.

Weiterhin gelang es auf gleiche Weise zu p-Benzolcarbonsäureäthylestercyanat aus Terephtaläthylesterazid zu kommen von der Zusammensetzung.

$$C_6H_4 \begin{matrix} N:CO \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

Analoge Versuche, das Terephtaldicyanat zu erlangen, scheiterten. Es bildete sich ein Körper, dessen Verhalten den Cyanaten vollständig fremd gegenübersteht. Die empirische Formel ist $(C_8H_4O_2N_2)x$. Wegen seiner Unlöslichkeit konnte keine Molekulargewichtsbestimmung angestellt werden.

Zu letztem Versuche war natürlich wieder notwendig, das entsprechende Hydrazid und daraus das Azid darzustellen, wobei beobachtet wurde, dass es nicht, wie Curtius[2] angiebt, notwendig ist, den Terephtalsäureester mit Hydrazinhydrat im Schiessrohr zu erhitzen, um zum Hydrazid zu gelangen. Bei Anwendung des Methylesters wird durch einfaches Destilliren mit Hydrazinhydrat das gleiche Resultat erzielt.

Die Versuche, aus den drei Methoxybenzaziden die entsprechendenden Cyanate zu gewinnen, waren erfolgreich. Es gelang alle drei Methoxyphenylcyanate von der Formel

$$C_6H_4(OCH_3)N:CO$$

---

[1]) Beilstein, IV 575. Dissertation (1880) 33.
[2]) J. f. p. Ch. 54, 68, 81.

darzustellen. Dieselben geben mit Wasser Harnstoffe von der Zusammensetzung

$$(C_6H_4OCH_3NH)_2CO$$

o-, m- und p-Methoxybenzhydrazid, desgleichen die Azide sind unbekannt, weshalb ihre Darstellung im experimentellen Teil beschrieben wird.

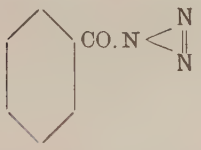
Zum Schluss wurde noch das m-Nitrophenylcyanat

$$C_6H_4NO_2N:CO$$

aus Nitrobenzazid dargestellt.

Experimenteller Teil.

Versuche mit Benzazid.



1. Das nach der Methode von Curtius[1] erhaltene Benzazid wurde sorgfältig gereinigt und mehrere Tage hindurch im Exsikkator über Chlorkalcium getrocknet. Durch langsames Erwärmen wurde nun versucht, aus kleinen Mengen des Azids (c. 1 gr.) das Phenylcyanat zu erhalten. Unter Detonation trat bereits bei 80° Zersetzung ein, so dass das gebildete Phenycyanat fortgerissen wurde und die Ausbeute sehr gering war. Ausserdem hat dieses Verfahren noch den Nachteil, dass immer nur kleine Mengen wegen der beim Erwärmen eintretenden Explosion in Anwendung gebracht werden können, und auch dann noch Gefahr vorhanden ist.

2. Eine einfache gefahrlose Methode, die auch eine genügende Ausbeute ergiebt, wurde durch folgendes Verfahren gefunden:

Eine beliebige Menge des Azids wurde in ungefähr der zehnfachen Menge wasserfreien Benzols aufgelöst und im

[1] B. 23, 3029.

Rundkolben am Rückflusskühler gekocht. Dem Rückflusskühler war ein Chlorkalciumrohr aufgesetzt, um etwaige Einwirkung des Wassers aus der Luft zu verhindern. Nach Verlauf einiger Stunden wurde die Destillation unterbrochen, das überflüssige Benzol in demselben Kölbchen, das zuvor noch mit einem Kugelaufsatz mit Ansatzrohr versehen war, abdestillirt, und der Rückstand sodann fraktionirt. Der Siedepunkt des so gewonnenen Phenylcyanats lag bei 163°. Die Ausbeute betrug 75% der Theorie. Obengenannte Destillationen sind möglichst in demselben Siedekolben ohne Umgiessen auszuführen, um die Bildung von Diphenylharnstoff durch den Wassergehalt der Luft zu vermeiden.

Die Abspaltnng des Stickstoffes erfolgt hier bei der Siedetemperatur des Benzols, also bei 80°, wie schon der erste Versuch gezeigt hat. Eine plötzliche Stickstoffentwickelung wird aber durch die Lösung in Benzol, das als indifferentes Lösungsmittel unbeteiligt an der Reaktion bleibt, verhindert, indem es wie ein Verdünnungsmittel wirkt, so dass der Stickstoff nur allmählig entweicht. Nach Abspaltung zweier Stickstoffe bildet sich unter Umlagerung Phenylcyanat:

$$C_6H_5CON_3 = C_6H_5N:CO + N_2$$

Die verschiedene Bindung der Stickstoffatome zeigt sich auch im Verhalten des Benzazides bei der Verbrennung. Es lösen sich nämlich bereits bei 80° bis 150° zwei Drittel des gesammten Stickstoffes von der Verbindung ab. Das letzte Drittel tritt erst bei bedeutend höherer Temperatur aus. Nachstehend beschriebener Versuch bestätigt diese Beobachtung in Zahlen.

0.2832 gr. Benzazid wurde sehr langsam im Ölbade bis auf 80° erwärmt; während in das die Substanz enthaltende Kölbchen Kohlensäure eingeleitet wurde. Es begann eine intensive Stickstoffentwickelung, welche bei weiterem Erhitzen bis auf 160° nicht mehr bedeutend zunahm und zuletzt voll-

ständig aufhörte. Der Stickstoff wurde über Kalilauge im Eudiometer aufgefangen und hatte 45.2 ccm. Volumen bei 23° und 76.2 mm.

entsprechend: 18,17% für N_2,

berechnet: 18,3% für N_2.

Das nach dem unter 2 angegebenen Verfahren dargestellte Phenylcyanat reagirt wie Benzazid:

a. Beim Kochen mit Wasser wurde das Phenylcyanat in Diphenylharnstoff umgesetzt, nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5N:CO + H_2O = (C_6H_5NH)_2CO + CO_2$$

b. Denselben Harnstoff erhält man durch Kochen des Cyanats mit überschüssigem frisch destillirtem Anilin:

$$C_6H_5N:CO + C_6H_5.NH_2 = (C_6H_5.NH)_2CO$$

welcher Kürper identisch ist mit dem von Curtius direkt aus Benzazid erhaltenen Carbonilid.[1] Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol hatte diese Verbindung den Schmelzpunkt 235°.

c. Die Lösung des Cyanates in absolutem Alkohol liefert nach einigem Kochen Phenyläthylurethan[2] Smp. 52°.

$$C_6H_5.N:CO + C_2H_5.OH = H_6H_5NHCOOC_2H_5$$

d. Nach dem Kochen einer Benzollösung des Cyanates mit der berechneten Menge Phenol krystallisirte beim Erkalten und Verdunsten des Benzols ein weisser Körper aus, der Diphenylurethan[3] darstellt. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt derselbe bei 126°.

$$C_6H_5.N:CO + C_6H_5OH = C_6H_5.NHCOOC_5H_5$$

e. Eine ähnliche Umsetzung findet beim Erhitzen mit Benzylalkohol statt, wobei Benzylphenylurethan[4] gebildet wird. Smp. 70°.

$$C_6H_5.N:CO + C_6H_5CH_2O = CH_6H_5.NH.COOCH_2C_6H_5$$

---

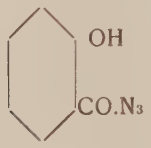
[1]) J. f. p. Ch. (II) 52,217.

[2]) J. f. p. Ch. (II) 52, 214.

[3]) B. 4, 249. 18, 517, 875. II. 663.

[4]) B. 24, 2108. II. 663.

Versuche mit o-Oxybenzazid.[1]

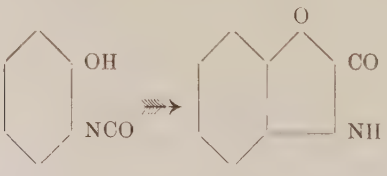


Durch Kochen des o-Oxybenzazid in Benzol wurde nicht das erwartete o-Oxyphenylcyanat erhalten. Es spalteten sich zwar auch zwei Stickstoffatome ab, aber der Rückstand, welcher aus dem Benzol krystallisirte, stellte ein inneres Urethan von Smp. 136° vor und ist identisch mit dem von Groevnik durch Erhitzen von O-Oxyphenyläthylurethan auf 220° dargestellten o-Oxycarbanil[2]. Die Bildung aus dem Azid entspricht der Gleichung:

$$C_6H_4 \begin{matrix} OH\,(2) \\ CON_3\,(1) \end{matrix} = C_6H_4 \begin{matrix} O \\ NH \end{matrix} > CO + N_2$$

Dieses Urethan kann natürlich nur aus dem intermediär gebildeten o-Oxyphenylcyanat hervorgehen, indem innerhalb des Moleküls eine Umlagerung stattfindet, welches zur Bildung eines Fünfringes neben dem Sechsring führt.

Verlauf der Reaktion.



Dieselbe Verbindung resultirt stets bei den analog 3a bis e angestellten Reaktionen des Benzazids, was auf der im theoretischen

[1]) J. f. p. Ch. 52,240.
[2]) Bull. soc. chim 25, 177. B. 16, 1828.

Teile erläuterten Ursache beruht. Der Körper ist durch keine sonst den Cyanaten eigenen Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet.

0.1857 gr. gaben 0.4252 gr. CO_2 und 0.0647 gr. H_2O

entsprechend: 62.5 % C und 3.9 % H,

berechnet: 62.3 % C und 3.7 % H.

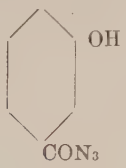
Ferner gaben 0.1524 gr. 13.3 ccm N bei 17° und 76.15 mm

entsprechend: 10.2 % N,

berechnet: 10.37 % N.

Berechnung für $C_7H_5O_2N$	gefunden
C=62.3 %	62.5 % C
H=3.7	3.9 H
N=10.37	10.2 N

Versuche mit m-Oxybenzazid.[1]



1. Etwa 5 gr. des m-Oxybenzazides wurden mit wasserfreiem Toluol am Rückflusskühler, dessen zweites Ende mit einem Chlorkalciumrohr verschlossen war, langsam erwärmt. Schon bei mittlerer Temperatur begann eine Gasentwickelung. Beim Sieden der Lösung fiel nach einiger Zeit ein weisser Körper aus. Das Erhitzen wurde noch ungefähr zwei Stunden fortgesetzt, der ausgeschiedene Körper sodann abfiltrirt, fünf bis sechs Mal mit wasserfreiem Alkohol ausgekocht und zuletzt

[1]) J. p. Ch. 52, 235, 237.

mit Äther nachgewaschen. Die Ausbeute ist quantitativ. — Nach dem Trocknen bildet die erhaltene Verbindung ein amorphes, weisses Pulver, das unlöslich in den gebräuchlichen Mitteln (Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Xylol, Ligroïn, Eisessig, Anilin, Nitrobenzol, siedendes Phenol, gewöhnlichen Säuren und ähnlichen) ist. Es reagirt nicht mehr wie ein Cyanat und ist daher wahrscheinlich als eine durch Vereinigung mehrerer Moleküle intermediär gebildeten m-Oxyphenylcyanates und intermolekuare Umlagerung entstandene Verbindung anzusehen. Wegen der Unlöslichkeit konnte seine Molekulargrösse nicht bestimmt werden. Smp. noch nicht 350°.

Der wahrscheinliche Vorgang ist Seite 11 formuliert.

Die Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $C_7 H_5 O_2 N$.
0.1246 gr. gaben 02862 gr. CO_2 und 0.0448 $H_2 O$
entsprechend: 62.6 % C und 3.9 % H,
berechnet: 62.3 % C und 3.7 % H.
Ferner gaben 0.1131 gr. 9.85 ccm N bei 17° und 76.4 mm.
entsprechend: 10.22% N, berechnet: 10.37 % N.

Berechnet für $C_7 H_5 O_2 N$	gefunden
C=62.3 %	62.5 %
H= 3.7	3.9
N=10.37	10.22

2. Mit Wasser und Alkohol erwärmt erhält man die bereits von Curtius[1] auf dieselbe Weise dargestellten Körper: Di-m-Oxycarbanilid vom Smp. 220°.

$$CO < \begin{matrix} NHC_6 H_4 OH \\ NHC_6 H_4 OH \end{matrix}$$

resp. m-Oxyphenyäthylurethan Smp. 96.°

$$C_6 H_4 NH C OO C_2 H_5$$

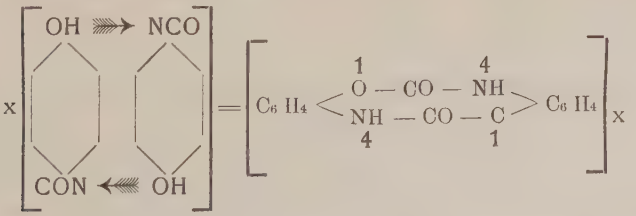
---

[1]) J. p. Ch. 52, 237.

Versuche mit p-Oxybenzazid.[1]

1. Wurde eine abgewogene Portion p-Oxybenzazid in einem indifferenten hoch siedenden Lösungsmittel, wie Toluol oder Xylol, gekocht, so entwichen zwei Stickstoffatome und nach einiger Zeit fiel ein weisser Niederschlag aus. Derselbe wurde nach dem Abfiltriren mit Alkohol ausgekocht und zuletzt mit Äther nachgewaschen. Nach dem Trocknen stellte der erhaltene Körper ein weisses, amorphes Pulver dar, welches in allen gebräuchlichen Mitteln unlöslich ist. Es konnte daher auch von ihm keine Molekulargewichtsbestimmung vorgenommen werden. Smp. noch nicht b. 350°.

Die genannten Eigenschaften und seine Wirkungslosigkeit deuten darauf hin, dass der Körper conform der entsprechenden m-Verbindung entstanden ist, indem etwa folgende Reaktion sich abgespielt haben kann;



Der Prozentgehalt entspricht dem der empirischen Formel $C_7 H_5 O_2 N$ 0.0824 gr. gaben 0. 1882 CO_2 und 0.0306 $H_2 O$

endsprechend: 62.2 % C und 4.3 % H,

berechnet: 62.3 % C und 3.7 % H.

[1]) J. p. Ch. 52. 237.

Ferner gaben 0.1125 gr. 9.8 ccm N bei 20° und 76.8 mm. entsprechend: 10.14 % N, berechnet: 10.37% N.

Berechnung für $C_7 H_5 O_2 N$	gefunden
C=62.3 %	62.2 % C
H= 3.7	4.3 H
N=10.37	10.14 N

Beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol entstehen die von Curtius[1] ebenso erhaltene Verbindungen Di-p-Oxycarbanilid

$$\left.\begin{matrix} C_6 H_4 OH\ NH \\ C_6 H_4 OH\ NH \end{matrix}\right\rangle CO \quad \text{Smp. } 125^0$$

Verbrennung für Di-p-Oxycarbanilid:
0.1146 gr. Substanz gaben 13.0 ccm N bei 25.5° und 768 mm. entsprechend: 12.9 % N, berechnet: 12.3 % N.
resp. p-Oxyphenyläthylurethan $C_6 H_4 NH\ C\ OO\ C_2 H_5$. Smp. 105°.

Darstellung des o-Amidobenzhydrazid $C_6 H_4 (NH_2) C\ ONHNH_2$

o-Amidobenzhydrazid ist bereits von Finger[1] aus Anthranilcarbonsäure, Hydrazinsulfat und Kalilauge dargestellt worden. Dasselbe wurde nun gleichfalls nach dem Verfahren von Curtius erhalten, indem man auf ein Molekül Anthranilsäureester ein und ein halb Moleküle Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung einwirken liess. Nach mehrere Stunden langem Kochen am

[1]) J. f. p. Ch. 52, 235, 237.
[2]) J. p. Ch. 48, 93.

Rückfluss, wurde die Lösung ungefähr bis zur Hälfte eingedampft und der Rest durch Reiben mit einem Glasstabe zur Krystallisation gebracht.

Das so gewonnene o-Amidobenzhyrdrazid hatte alle Eigenschaften des von Finger erhaltenen Produktes. Es ist daher als mit letzterem identisch zu betrachten. Aus Benzol krystallisirte es in weissen Nadeln, die bei 121° schmolzen.

Darstellung von o-Amidobenzazid $C_6H_4(NH_2)CON_3$.

Das nach obigen Angaben dargestellte o-Amidobenhydrazid wurde in einer mässigen Menge Wasser gelöst und auf ungefähr 5° abgekühlt. Hierauf wurde etwas verdünnte Salpetersäure und Natriumnitrit zugegeben, wodurch sofort das o-Amidobenzazid sich ausschied. Durch Schütteln, ballte sich dasselbe zu dichteren Flocken zusammen und liess sich dann leichter auf dem Büchnerschen Trichter absaugen. Da das Filtrat noch geringe Mengen des Azides enthielt, so wurde dasselbe mit Äther ausgeschüttelt und dieser Auszug nach Verdunstung des Äthers zusammen mit der ersten Portion behufs Reinigung in wenig Alkohol gelöst und durch Wasser wieder gefüllt. Das auf Thonplatten im Exsikkator getrocknete Produkt krystallisirte aus einer Benzollösung in hellgelben Blättchen, deren Sehmelzpunkt bei 78° lag und beim Aufbewahren eine dunklere Farbe annehmen.

0.1162 gr. geben 0.2510 CO_2 und 0.0435 H_2O

entsprechend: 58.92 % C und 4.19 % H,

berechnet: 59.16 % C und 4.22 % H.

Versuche mit o-Amidobenzazid.

Um das o-Amidphenylcyanat $C_6H_4(NH_2)N:CO$ aus Amidobenzazid zu erhalten, wurde etwas von dem letzteren mit ungefähr der zehnfachen Menge Xylol längere Zeit am Rückflusskühler gekocht und hierauf die erhaltene Lösung durch Eindampfen etwas concentrirt. Beim Erkalten krystallisirte sodann ein fester weisser Körper aus, der bei 305° schmolz. Derselbe zeigt durchaus keine den Cyanaten eigentümliche Reaktionen, sondern stellt 1,2 Phenylenharnstoff[1]

$$C_6H_4 \begin{matrix} < \\ > \end{matrix} \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} CO \text{ vor.}$$

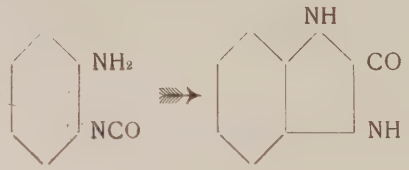
0.1316 gr. gaben 0.3030 gr. CO_2 und 0.0563 gr. H_2O

entsprechend C = 62.8 % und H = 4.8 %

berechnet C = 62.7 % und H = 4.3 %.

Durch Kochen des Azides mit absolutem Alkohol oder Wasser wurde versucht, das entsprechende Urethan resp. Harnstoff zu gewinnen. Aber auch in diesem Falle misslangen beide Versuche, indem stets, wie bei dem o-Oxybenzazid, das intermediär sich bildende Cyanat sofort unter Umlagerung in das innere Urethan überging.

Vorgang:



Versuch mit Isophtaldiazid.

$$C_6H_4 \begin{matrix} < \\ > \end{matrix} \begin{matrix} CON_3 \\ CON_3 \end{matrix}$$

Das nach den Angaben von Curtius[2] aus salzsaurem Isophtaldihydrazid

[1]) B 12, 1296. 19, 2654. 23, 1047. A. 228. 221.

[2]) J. p. Ch. 54, 47.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO\ NH\ NH_2\ HCl \\ CO\ NH\ NH_2\ HCl \end{matrix}$$

erhaltene Isophtaldiazid wurde sorgfältig auf Thon mehrere Tage hindurch im Exikkator getrocknet und hierauf aus wazserfreiem Äther umkrystallisirt. Die ätherische Lösung war vorher filtrirt worden. Von diesem Isophtaldiazid wurden nun 4 gr. mit wasserfreiem Toluol in einem Kölbchen, welches mit einem Rückflusskühler versehen war, gekocht, Um zu vermeiden, dass etwa Wasser aus der Luft angezogen werden könnte, wurde am Ende des Kühlers ein Chlorkalciumrohr aufgesteckt. Nach Verlauf einiger Stunden wurde die Destillation am Rückflusskühler unterbrochen, und die noch heisse Lösung im Vakuumexsikkator etwas eingeengt. Beim Erkalten krystallisirten weisse Nadeln aus, welche auf Thon abgedrückt wurden. Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag bei 51°, bei welcher Temperatur auch das von Bender[1] durch Destillation von Phenylendiurethan $C_6H_4(NHCOOC_2H_5)_2$ mit viel P_2O_5 dargestellte 1,3 Phenylendicarbonimid schmilzt. Beim Erwärmen wurde ein Geruch, ähnlich dem des Phenylcyanats, wahrgenommen. Die Ausbeute war beinahe quantitativ.

Es gelingt also in diesem Falle, aus dem Diazid der Isophtalsäure die Bildung von Isophtaldicyanat nicht nur intermediär zu beobachten, sondern auch dieses für sich zu isoliren.

Vorgang:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CON_3 \\ CON_3 \end{matrix} = C_6H_4 < \begin{matrix} NCO \\ NCO \end{matrix} + 2\ N_2$$

Versuch mit Terphtaläthylesterazid $C_6H_4 < \begin{matrix} CON_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$[2]

Eine abgewogene Menge Terphtaläthylesterazid, welches nach dem von Curtius angegebenen Verfahren dargestellt worden

[1]) Beilstein, IV, 575.
[2]) J. f. p. Ch. 58,81.

war, wurde mit wasserfreiem Toluol mehrere Stunden am Rückflusskühler bis zum Sieden erhitzt. Die im Vakuumexsikkator etwas eingedampfte Lösung liess beim Erkalren einen weissen Körper auskrystallisiren, der bei 141° schmilzt und beim Erwärmen scharf und stehend wie die Cyanate riecht.

Es ist das p-Phenylencarbonäthylestercyanat von der Zusammensetzung

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N:CO \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$$

Der oben angegebene Schmelzpunkt tritt allmählich ein, welcher Umstand auf teilweise vorangegangene Umsetzung zu dem entsprechenden Harnstoff unter dem Einfluss von Luftfeuchtigkeit zurückzuführen ist, da das vorliegende Cyanat bei der Krystallisation aus der Toluollösung vor solcher Einwirkung nicht ganz zu schützen ist.

Darstellung von Terephtaldihydrazid[1]

$$p-C_6H_4 < \begin{matrix} CONHNH_2 \\ CONHNH_2 \end{matrix}$$

1½ Molekül Hydrazinhydrat wurden mit 1 Molekül Terephtalsäuremethylester und etwas Alkohol ungefähr 5 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Unterbrechen dieser Destillation krystallisirte ein weisser Körper aus, welcher bereits zum Teil während des Sieden sich ausgeschieden hatte. Derselbe wurde abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Die Mutterlauge lieferte sammt dem Waschmaterial mit neuem Hydrazinhydrat keine bemerkenswerte Ausbeute mehr. Der gebildete Körper war weiss und sehr schwer

[1]) J. p. Ch. 54, 68, 78, 81.

in Alkohol und Äther zu lösen, weshalb seine Reinigung durch obiges Verfahren mehrere Male vorgenommen werden konnte, ohne Verluste zu erleiden. Der Körper ist dann vollständig frei von fremden Beimengungen, und erübrigt sich daher ein weiteres Reinigen durch Umkrystallisiren. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 350°. Die Ausbeute ist theoretisch.

0.1299 gr. gaben 0.2367 gr. CO_2 und 0.0629 gr. H_2O entsprechend 49.71 % C und 5.41 % H,

Ferner gaben 0.0530 gr. 12.72 ccm N bei 15° und 764,5 mm. entsprechend: 28,43 % Nt

berechnet: 28.88 % N.

Berechnet für $C_8 H_{10} O_2 N_4$	gefunden
C=49.48 % C	49.70 % C
H= 5.15 „ H	5.41 „ H
N=28.88 „ N	28.43 „ N

Darstellung des Terephtaldiazides $C_6 H_4 < \begin{matrix} CON_3 \\ CON_3 \end{matrix}$ [1])

Das im vorher beschriebenen Versuche erhaltene Terephtaldihydrazid wurde in einer grossen Menge Wassers gelöst und dann unter Zusatz von noch weiterem Wasser auf Eis gekühlt. Nach einiger Zeit wurde diese kalte Lösung mit Essigsäure und Natriumnitrit versetzt. Sofort schied sich das Azid in feiner Verteilung aus. Zwecks leichteren Abfiltrirens wurde es mit dem Eiswasser geschüttelt, wodurch es sich zu gröberen Flocken zusammenballte. Nach dem Abfiltriren und Waschung mit Wasser wurde der Körper im Exsikkator getrocknet und sodann durch Umkrystallisiren aus Äther in farblosen Kryställchen

erhalten. Er hatte denselben Schmelzpunkt 110°, wie das von Curtius dargestellte Terephtaldiazid. Bei raschem Erhitzen und ebenso beim Erwärmen über den Schmelzpunkt hinaus explodirt es sehr heftig.

Versuch mit Terephtaldiazid.

4 gr. Terephtaldiazid wurden in der zehnfachen Gewichtsmenge wasserfreien Xylols zum Sieden erhitzt. Unter lebhafter Stickstoffentwickelung hatte sich bereits nach kurzem Kochen ein weissgrauer Körper abgesetzt, welcher nach einige Stunden fortgesetztem Erhitzen von Xylol abfiltrirt wurde. Nach mehrmaligem Auskochen mit absolutem Alkohol wurde eine unlösliche Verbindung von fast weisser Farbe erhalten, welche noch nicht bei 360° schmolz. Wegen der Unlöslichkeit ist weder eine Krystallisation noch die Bestimmung der Molekulargrösse zu ermöglichen gewesen. Sie bietet kein Kriterium für ein Cyanat und ist wohl durch Vereinigung zweier oder mehrerer intermediär gebildeter Cyanatmoleküle entstanden. Ihre procentuale Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8H_4O_2N_2$, woraus zu ersehen ist, dass ber der Reaktion 4 Stickstoffe ausgetreten sind.

0.1550 gr, gaben 0.3454 CO_2 und 0,0457 H_2O.

entsprechend: 60.00 % C und 3.38 % H,

berechnet: 60.00 % C uud 2.5 % H.

Ferner gaben 0.1081 gr. 16.68 ccm. bei 17% und 752 mm.

entsprechend: 1782 % N, berechnet: 17.5 % N.

Berechnung für $C_8H_4O_2N_2$ gefunden

C=60.00% C	60.61% C
H= 2.5 „ H	3.38 „ H
N=17.5 „ N	17.82 „ O

Darstellung des o-Methoxybenzhydrazids

$C_6H_4(OCH_3)CONHNH_2$.

Zu diesem Zwecke wurde zunächst der Ester der Methoxysalicylsäure nach den Angaben Schreiner's[1] dargestellt. Davon wurden 1 Molekül mit $1^1/_2$ Molekül Hydrazinhydrat in absolut alkoholischer Lösung bis zum Sieden erhitzt. Nach mehreren Stunden wurde diese Erhitzung unterbrochen, und die Lösung auf dem Wasserbade in einer Krystallisirschale etwas concentriert. Hierauf wurde das Produkt in eine Kältemischung gesetzt und solange mit einem Glasstabe gerieben, bis dasselbe krystallinisch erstarrte. Dieses so gewonnene Hydrazid wurde abgesaugt und mit etwas Äther zur Entfernung unverändert gebliebenen Esters ausgewaschen. Durch Lösen in Wasser wurde es umkrystallisirt. Die Mutterlauge enthielt noch bedeutende Mengen Ester und Hydrazid. Sie wurde deshalb noch einmal unter Zusatz von etwas Hydrazinhydrat ein bis zwei Stunden der Erwärmung am Rückflusskühler unterworfen und nach dem Umgiessen in eine Schale auf gleiche Weise wie der erste. Teil behandelt. Das neu gewonnene Produkt wurde nach dem Umkrystallisiren aus Wasser zur ersten Portion hinzugefügt Die Ausbeute betrug 85 bis 90 % der Theorie. Das Umkrystallisiren aus Wasser geschah unter Zusatz von Tierkohle; das o-Methoxybenzhydrazid bildete dann lockere weisse Blättchen, welche sich leicht in Alkohol und Äther lösen. Smp. 100°.

0.0968 gr. gaben 14,3 ccm N bei 14° und 762 mm.
entsprechend 17.51 % N berechnet 16.87 % N.

Darstellung von o-Methoxybenzazid

o-$C_6H_4(OCH_3)CON_3$.

Zur Darstellung des o-Methoxybenzazides wurde o-Methoxybenzhydrazid in einer mässigen Menge Wasser gelöst. Zu der

auf Eis erkalteten Lösung wurden Essigsäure und Natriumnitrit zugefügt. Sofort trübte sich die Lössung unter Ausscheidung eines gelblichen Öles. Da dasselbe auch durch Abkühlen in einer Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, so wurde es im Scheidetrichter getrennt, Die wässrige Lösung wurde ausserdem mit Äther ausgeschüttelt. Das erst gewonnene Öl wurde sodann zu dieser ätherischen Lösung hinzugesetzt und das Ganze über Kalicarbonat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers im Vakuum wurde das rückständige flüssige Azid mehrere Tage über Schwefelsäure zur vollständigen Trocknung im Exsikator in der Kälte stehen gelassen, wobei das Öl eine noch dunklere Farbe annahm.

o-Methoxybenzazid ist ein dunkel gelbes Öl von starkem kaum erträglichem Geruch. Es ist beim Erwärmen leicht explosiv. Dasselbe löst sich leicht in Alkohol, Äther und Aceton. Beim Stehen im Präparatenglas zersetzt es sich allmählig unter Stickstoffentwickelung in o-Methoxyphenylcyanat, welches am Geruche erkenntlich ist und mit Wasserdampf aus der Luft sich zu Di-o-Methoxyphenylharnstoff[1] vom Schmelzpunkt 182° umsetzt. Derselbe krystallisirt am Boden des Glases aus. Das Azid ist daher in einem gut schliessenden Gefäss und möglichst kalt aufzubewahren.

Darstellung des o-Methoxyphenylcyanats $o-C_6H_4(OCH_3)N:CO$ aus o-Methoxybenzazid.

3 gr. Azid wurden in einem kleinen Siedekolben, dessen Ansatzrohr zugeschmolzen war, in der zehnfachen Menge wasserfreien Toluol's gelöst und am Rückflusskühler mit aufgesetztem Chlorkalciumrohr bis zum Sieden erhitzt. Nach einigen Stunden fortgesetzten Kochens, während welcher Zeit Stickstoffentwickelung stattfand, wurde aus demselben Kölbchen

[1]) A. 207, 245.

nach Abbrechen der zugeschmolzenen Ansatzrohrspitze das überschüssige Lösungsmittel abdestillirt und der Rückstand zwischen 115 bis 155° fraktionirt. Das im Kohlensäurestrome aufgefangene Destillat wurde zur Bestimmung des Siedepunktes und behufs seiner Reinigung noch einmal fraktionirt, wobei ersterer bei ungefähr 150° gefunden worden ist. Da nur geringe Mengen, etwa 2 gr. zur Verfügeng standen, so ist die Angabe des Siedepunktes leider ungenau. Die Ausbeute betrug 70%.

Die gewonnene Flüssigkeit hat einen äusserst scharfen Cyanatgeruch, ist beinahe farblos und setzt sich an feuchter Luft schnell zu dem bereits bei der Darstellung des Azides erwähnten Di-o-Methoxyphenylharnstoff

$$\begin{matrix} C_6\,H_4\,(OCH_3)\,NH \\ C_6\,H_4\,(OCH_3)\,NH \end{matrix} > CO$$ vom Smp. 182° um.

Darstellung von m-Methoxybenzhydrazid

$m\text{-}C_6H_4(OCH_3)CONHNH_2$.

1 Molekül m-Methoxybenzoësäuremethylester wurde mit 1½ Molekülen Hydrazinhydrat und etwas absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt. Um dass Stossen zu vermeiden, wurden einige Bimsteinstückchen oder dünne Bleiblättchen in den Kolben gethan. Nach ungefähr zehn Stunden wurde das Kochen unterbrochen und die erhaltene Lösung in einer Schale etwas eingedampft. In die Kälte gebracht erstarrte diese beim Reiben mit einem Glasstabe zum Krystallbrei, was leichter zu bewirken ist, wenn zuerst eine kleine Menge auf dem Uhrglase zum Krystallisiren gebracht wird, und diese in die Hauptmenge eingeimpft wird. Das feste Produkt wurde abgesaugt und mit Alkohol und Äther gereinigt. Die Mutterlauge und die Waschflüssigkeit wurden noch einmal kurze Zeit der Einwirkung von

etwas Hydrazinhydrat unterworfen. Nach einigem Concentriren dieser neuen Flüssigkeitsmenge, wurde dieselbe unter Zusatz einiger Kryställchen der ersten Portion in der Kälte der Krystallisation überlassen und dann auf Thon getrocknet. Die auf solche Weise gewonnene gesammte Hydrazidmenge wurde aus wenig Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol umkrystallisirt.

Das m-Methoxybenzhydrazid bildet weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 81°. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

0.0863 gr. gaben 12.6 ccm N bei 15° und 760 mm.
entsprechend: 17.21 % N, berechnet: 16.87 % N.

Darstellung des m-Methoxybenzazids

$m\text{-}C_6H_4(OCH_3)CON_3$.

m-Methoxybenzhydrazid wurde in wenig Wasser gelöst und diese Lösung auf Eis gut gekühlt. Nach dem Zusatz von Natriumnitrit und Essigsäure wurde unter Trübung gelbliches Öl ausgeschieden, welches in der Kälte nicht erstarrte und daher im Scheidetrichter getrennt wurde. Die wässrige Schicht wurde ausserdem mehrere Male mit Äther ausgeschüttelt, wodurch die Ausbeute wesentlich gesteigert wurde. Das gesammte gewonnene Azid wurde in ätherischer Lösung über Kalicarbonat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers im Vacuum wurde das übrig bleibende m-Methoxybenzazid behufs vollständiger Trockenheit mehrere Tagn über Schwefelsäure kalt stehen gelassen.

m-Methoxybenzazid besitzt einen durchdringenden, die Schleimhäute leicht reizenden Geruch. Es hat hell gelbe Farbe welche mit der Zeit etwas dunkler wird. Das Öl ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. Bei niederen Temperaturen ist es durch Reiben mit einem Glasstabe krystallinisch

zu erhalten. Bereits bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich unter Stickstoffentwickelung in m-Methoxyphenylcyanat. Letzteres geht durch Feuchtigkeit der Luft in Di-m-Methoxyphenylharnstoff über, welcher sich am Boden in Krystallen absetzt. Aus diesen Gründen ist das m-Methoxybenzazid in einer gut schliessende Stöpselflasche möglichst kalt aufzubewahren.

Darstellung von m-Methoxyphenylcyanat
$m\text{-}C_6H_4(OCH_3)N:CO$.

3 gr m-Methoxybenzazid wurden in einem Siedekölbchen mit verschmolzenem Ansatzrohr in wasserfreiem Toluol gekocht. Bei der weiteren Behandlung der Lösung wurde möglichst ohne Umgiessen mit demselben Fraktionirkölbchen gearbeitet, nachdem dessen Ansatzrohr wieder geöffnet war. Nach einigen Stunden Siedens der Toluollösung wurde das überflüssige Toluol abdestillirt, und der Rest von 115° bis 150° im Kohlensäurestrom fraktionirt und in einen vollkommen trockenen Siedekölbchen aufgefangen. Zwecks Reinigung des Präparates wurde dasselbe noch einmal aus der Vorlage destillirt und hierbei der Siedepunkt ungefähr bei 140° gefunden. Die Ausbeute betrug 70% der Theorie.

Das m-Methoxyphenylisoxyanat bildet eine beinahe farblose Flüssigkeit, die mit der Zeit gelb wird. Es besitzt starken, beissenden Cyanatgeruch und zersetzt sich mit Wasser äusserst leicht zu Di-m-Methoxyphenylharnstoff vom Schmelzpunkt 157°.

Darstellung von p-Methoxybenzhydrazid

p-$C_6H_4(OCH_3)CONHNH_2$

Bei der Darstellung wurde ebenso verfahren, wie bei der entsprechenden Ortho- und Metarverbindung:

1 Molekül p-Methoxybenzoësäureester mit $1^1/_2$ Molekülen Hydrazinhydrat und etwas absolutem Alkohol zusammengebracht wurden der Destillation am Rückflusskühler unterworfen. Um das Stossen der Flüssigkeit während des Siedens zu verhindern, wurden einige Bleiblättchen in den Kolben gethan. Nach Verlauf von 5 bis 6 Stunden wurde das erhaltene Reaktionsprodukt in einer Krystallisirschale ungefähr zur Hälfte eingedampft und sodann in der Kälte stehen gelassen, bis dasselbe zu einem dicken Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde abgesaugt und mit wenig Alkohol und Äther gewaschen.

Um das in der Mutterlauge noch enthaltene Hydrazid zu gewinnen, wurde diese mit etwas zugesetzten Hydrazinhydrat nochmals 1—2 Stunden desstillirt und dann wie das erste Mal behandelt. Beide Portionen des so gewonnenen Hydrazides wurden zusammen aus Wasser umkrystallisirt.

Das p-Methoxybenzhydrazid bildet dünne weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 135°. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Äther. Ausbeute 90% der Theorie.

0. 1648 gr gaben 23,9 cm N bei 15° und 762,5 mm, entsprechend 17,14% N, berechnet: 16,87% N.

Darstellung von p-Methoxybenzazid

p-$C_6H_4(OCH_3)CON_3$

p-Methoxybenzhydrazid wurde in warmen Wasser gelöst und unter Zusatz von weiterem kaltem Wasser sodann auf ungefähr 5° abgekühlt. Nach dem Zufügen von Essigsäure und Natriumnitrit scheidet sich sofort das weisse Azid aus. Nach

dem Schütteln in dem kalten Wasser wurde es auf dem Büchnerschen Trichter abgesaugt und im Vakuumexsikkator gut getrocknet.

Das p-Methoxybenzazid bildet nach dem Umkrystallisiren aus Äther farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 71°. Es besitzt einen aromatischen Geruch, der bei längerem Einatmen unangenehm und auf die Schleimhäute reizend wirkt. Ausbeute 90% der Theorie.

0.1922 gr gaben 0.0787 H_2O und 0.3794 CO_2
entsprechend: 4.6% H und 53.85% C,
berechnet: 3.95% H und 54.23% C.

Aus der Lösung von Äther mit etwas Alkohol wurden besonders schöne Krystalle erhalten. Ich nahm daher unter Leitung des Herrn Professor Geinitz die Bestimmung der Krystallform vor, deren Resultat hiermit folgt.

Der Körper krystallisirt im monoklinen System, und zwar bestehen die kleineren Krystallindividuen meist aus einer Combination von negativer Klinopyramide o,o', positiver Klinopyramide u,u' und zwei Orthopinakoiden a,a', d. h. den Endflächen, welche die Klinoaxe schneiden.

Die äusseren Winkel sind:

o : a = 65° 42'
o : u = 33° 7'
u' : a = 81° 10'
o : u' = 79° 4'
o : o = 100° 4'

An den grösseren Krystallen ist ferner ein Orthoprisma m und eine zweite Pyramide s,v entwickelt. Die Auslöschungsschiefe auf dem Prisma beträgt 31°.

Darstellung des p-Methoxyphenylcyanats[1]

$p\text{-}C_6H_4(OCH_3)N:CO$.

4 gr p-Methoxybenzazid wurden durch Kochen in Toluol, wie bei den analogen Versuchen früher angegeben, unter Stickstoffabspaltung in das p-Methoxyphenylcyanat übergeführt. Das überschüssige Toluol wurde abdestillirt und der Rest sodann zweimal in einem Strom von Kohlensäure fraktionirt. Die Ausbeute betrug 70% der Theorie.

Das auf solche Weise dargestellte p-Methoxyphenylcyanat besitzt den Siedepunkt 133° bei 40 mm Druck, ist farblos und von dem bekannten Cyanatgeruch. MitWasser reagirt es unter Bildung von Di-p-Methoxyphenylharnstoff, der bei 232° unter Zersetzung schmilzt.

Darstellung von m-Nitrophenylisocyanat[2]

$m\text{-}C_6H_4NO_2.N:CO$

Das nach den Angaben Curtius's[3] dargestellte m-Nitrobenzazid wurde nach dem Umkrystallisiren aus Äther über Schwefelsäure vollständig getrocknet. Alsdann wurde dasselbe ungefähr 2 Stunden in einer Toluollösung bis zum Sieden erhitzt, wobei Stickstoff austrat. Nach beendeter Reaktion wurde in eine Krystallisirschale umgegossen und im heizbaren Exsikkator die grösste Menge Toluols abgesaugt. Beim Erkalten blieben Kryställchen zurück, welche auf Thon getrocknet nochmals durch Lösen in Äther umkrystallisirt wurden.

Das auf beschriebenem Wege durch Umwandlung von m-Nitrobenzazid entstandene m-Nitrophenylisocyanat bildet kleine

---

[1]) A. 175, 312. Bl. (3) 21, 956 (1900).
[2]) Bl. (3) 21, 589. (Henri Vittenet 1899).
[3]) J. f. p. Ch. 52, 228.

weisse Krystalle von schwachem Geruch, der an Phenylisocyanat erinnert. Der Schmelzpunkt liegt bei 49°. Derselbe steigt jedoch nach einiger Zeit, indem schon durch geringe Feuchtigkeitsmengen aus der Luft zum Teil Di-m-Nitrophenylharnstoff gebildet wird. Leicht löslich im Äther und Alkohol, schwerer in Benzol.

Die vorliegende Arbeit wurde im Universitätslaboratorium zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Stoermer angefertigt.

Es ist mir eine willkommene Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis und Herrn Professor Dr. R. Stoermer, für das bei meiner Arbeit mir bewiesene Wohlwollen und Interesse auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.